

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-216542

(43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.Cl.

B23H 3/02
B23H 9/00
H01L 21/3205

(21)Application number : 2003-196419

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 14.07.2003

(72)Inventor : SERIKAWA ROBERTO MASAHIRO
SAITO TAKAYUKI
SUZUKI TSUKURU
KODERA AKIRA
YASUDA HOZUMI
OBATA ITSUKI
MIIZUMI TAKESHI

(30)Priority

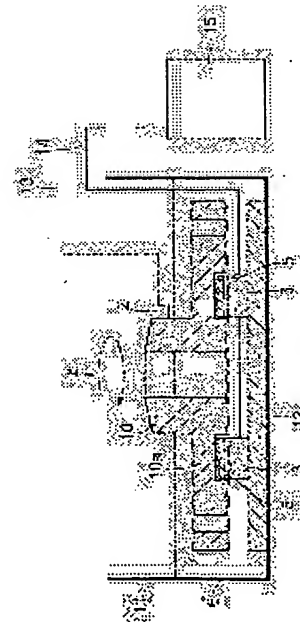
Priority number : 2002337232 Priority date : 20.11.2002 Priority country : JP

(54) ELECTROCHEMICAL MACHINING DEVICE AND ELECTROCHEMICAL MACHINING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical machining device capable of carrying out an electrochemical machining without using chemicals, and further capable of effectively preventing the occurrence of a pit by which rejected products of the workpiece is considered to be formed, and an electrochemical machining method.

SOLUTION: An electrolytic machining device comprises a machining electrode 3, a power supply electrode 2 for supplying power to a workpiece 10, an ion exchanger 5 arranged at least either of the part between the workpiece 10 and the machining electrode 3, or between the workpiece 10 and the power supply electrode 2, a power source 15 for applying a pulse voltage between the machining electrode 3 and the power supply electrode 2, and a liquid feeding part (liquid vessel) 11 for feeding a liquid 6 to at least either of the part between the workpiece 10 and the machining electrode 3, or between the workpiece 10 and the supplying electrode 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted, registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-216542

(P2004-216542A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
B 2 3 H 3/02	B 2 3 H 3/02	3 C 0 5 9
B 2 3 H 9/00	B 2 3 H 9/00	5 F 0 3 3
H 0 1 L 21/3205	H 0 1 L 21/88	K

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2003-196419 (P2003-196419)	(71) 出願人	000000239
(22) 出願日	平成15年7月14日 (2003.7.14)		株式会社荏原製作所
(31) 優先権主張番号	特願2002-337232 (P2002-337232)		東京都大田区羽田旭町11番1号
(32) 優先日	平成14年11月20日 (2002.11.20)	(74) 代理人	100091498
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡邊 勇
		(74) 代理人	100092406
			弁理士 堀田 信太郎
		(74) 代理人	100093942
			弁理士 小杉 良二
		(74) 代理人	100109896
			弁理士 森 友宏
		(72) 発明者	芥川 ロベルト 正浩
			神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株
			式会社荏原総合研究所内

最終頁に続く

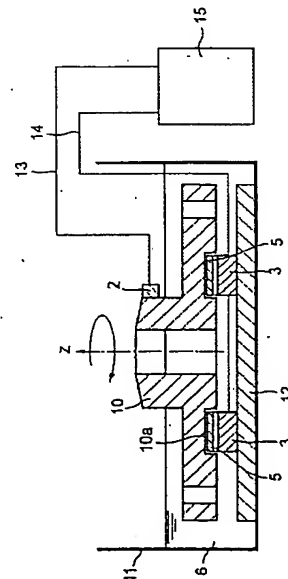
(54) 【発明の名称】 電解加工装置及び電解加工方法

(57) 【要約】

【課題】 薬液を使用することなく電解加工を行うことができ、さらには、被加工物の不良品化を招くと考えられるビットの発生を効果的に防止することができる電解加工装置及び電解加工方法を提供する。

【解決手段】 加工電極3と、被加工物10に給電する給電電極2と、被加工物10と加工電極3との間又は被加工物10と給電電極2との間の少なくとも一方に配置されたイオン交換体5と、加工電極3と給電電極2との間にパルス電圧を印加する電源1.5と、被加工物10と加工電極3又は給電電極2の少なくとも一方との間に液体6を供給する液体供給部（液槽）11とを有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加工電極と、
被加工物に給電する給電電極と、
被加工物と前記加工電極との間又は被加工物と前記給電電極との間の少なくとも一方に配置されたイオン交換体と、
前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加する電源と、
被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給する液体供給部と、を備えたことを特徴とする電解加工装置。

【請求項 2】

前記液体は、純水、超純水、または電気伝導度が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水溶液のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の電解加工装置。

【請求項 3】

前記パルス電圧の最低電位が周期的に 0 または負の電位となることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解加工装置。

【請求項 4】

前記パルス電圧の波形は、方形波またはサイン波の一部であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電解加工装置。

【請求項 5】

前記パルス電圧の正電位のデューティ比は、10% から 97% までの範囲内にあることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電解加工装置。

【請求項 6】

被加工物と前記イオン交換体との接触面に流れる電流の電流密度が $100 \text{mA}/\text{cm}^2$ 以上、 $100 \text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電解加工装置。

【請求項 7】

前記パルス電圧の 1 周期において正電位となる時間は、 $50 \mu\text{s}$ 以上、7 s 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の電解加工装置。

【請求項 8】

前記液体は、溶存酸素が 1 ppm 以下まで脱気されていることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電解加工装置。

【請求項 9】

被加工物と加工電極との間又は被加工物と給電電極との間の少なくとも一方にイオン交換体を配置し、
被加工物を前記加工電極に接近させ、
前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加し、
被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給しながら被加工物の加工を行うことを特徴とする電解加工方法。

【請求項 10】

前記液体は、純水、超純水、または電気伝導度が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水溶液のいずれかであることを特徴とする請求項 9 に記載の電解加工方法。

【請求項 11】

前記パルス電圧の最低電位が周期的に 0 または負の電位となることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の電解加工方法。

【請求項 12】

前記パルス電圧の波形は、方形波またはサイン波の一部であることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の電解加工方法。

【請求項 13】

前記パルス電圧の正電位のデューティ比は、10% から 97% までの範囲内にあることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電解加工方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

被加工物と前記イオン交換体との接触面に流れる電流密度が 100 mA/cm^2 以上、 100 A/cm^2 以下であることを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の電解加工方法。

【請求項 15】

前記パルス電圧の 1 周期において正電位となる時間は、 $50 \mu\text{s}$ 以上、 7 s 以下であることを特徴とする請求項 9 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の電解加工方法。

【請求項 16】

前記液体は、溶存酸素が 1 ppm 以下まで脱気されていることを特徴とする請求項 9 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の電解加工方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解加工装置及び電解加工方法に係り、特に半導体ウエハ等の基板の表面に形成された導電性材料や真空機器及び高圧機器等の高精度の表面仕上げが要求される金属部を加工したり、これらの被加工物の表面に付着した不純物を除去するために使用される電解加工装置及び電解加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

被加工物の表面を平坦化して表面仕上げを施す技術として、研削加工、ラップ加工、ホーニング加工、超仕上げ加工などの加工方法が知られている。これらの加工方法は、被加工物または研削砥石などを高速で回転させて被加工物を少しずつ削っていく機械的な加工方法であり、ミクロン単位の表面仕上げが可能である。このような加工方法は、精度の高い表面仕上げが必要とされる金属を加工する場合に広く用いられ、特に、内燃エンジンのピストン、真空機器や高圧機器のガスケット部、バルブノズルやプラグシートなど、被加工物同士が接触する面で高いシール性を維持する必要がある部分の加工に使用されている。

20

【0003】

被加工物に更に鏡面光沢仕上げが要求される場合には、研磨液を用いたバフ研磨が用いられる。バフ研磨では、やわらかい繊維で構成されたバフ布に研磨液に含まれているシリカ、アルミナ、ダイヤモンド微粒子等を付着させ、このバフ布を回転運動させつつ被加工物に接触させることによって被加工物が研磨され、被加工物に鏡面光沢仕上げが施される。

30

【0004】

しかしながら、これらの加工方法では、被加工物に機械的な力を加えるため、被加工物に多くの欠陥を生み出し、被加工物の特性が失われる場合がある。例えば、アルミニウムの部材をバフ研磨によって研磨する場合においては、被加工物が柔らかいため研磨剤粒子が被加工物の表面に埋まってしまい、鏡面仕上げが得られにくい。

【0005】

ところで、半導体ウエハ等の基板上に回路を形成するための配線材料として、アルミニウムまたはアルミニウム合金に代えて、電気抵抗率が低くエレクトロマイグレーション耐性が高い銅 (Cu) を用いる動きが顕著になってきている。この種の銅配線は、基板の表面に設けた微細な溝の内部に銅を埋め込むことによって一般に形成される。この銅配線は、CVD、スパッタリング及びめっきといった手法で基板のほぼ全面に銅を成膜して、化学機械的研磨 (CMP) で溝以外の不要部分の銅を除去することによって形成される。

40

【0006】

CMP 技術は、半導体製造プロセスの成膜時に生じた層間絶縁膜の段差解消法として最初に用いられた技術である。さらに、この CMP 技術は、タングステンプラグ埋め込み、ポリシリコンの研磨、シャロートレンチアイソレーション (STI)、アルミニウムや銅配線のダマシンプロセス、電極用貴金属類の研磨にまで幅広く用いられている技術である。

【0007】

一般的な CMP は、半導体ウエハなどの被加工物に、シリカ、酸化セリウム等の研磨剤粒

50

子を懸濁させたスラリーを供給しながら、該被加工物を研磨パッド（樹脂パッド）に機械的に押圧すると共に、被加工物と研磨パッドとをそれぞれ回転運動させることによって被加工物に形成されている段差を解消し、被加工物の表面を平坦化させる。

【0008】

CMPでは、スラリーに含まれる薬液が被加工物である金属と錯体をつくり、研磨剤粒子が、金属のみではなくこの錯体を直接除去する効果も期待できる。研磨パッドは適当な硬さと粗さを有しており、研磨剤粒子を含んだスラリーを満遍なく被加工物に供給しながら加工表面を研磨パッドにこすりつけることで被加工物が研磨される。最近では、研磨パッド自体に研磨剤粒子を均一に埋め込み、スラリーを不要とするCMP装置も開発されている。これらの研磨パッドは、使用回数が多くなると、適切な粗さが無くなり研磨効果が失われる。そこで、この研磨パッドの適切な粗さを回復させるために、ダイヤモンド粒子等が固着されているツール（ドレッサー）で研磨パッドを機械的に引っかくことで研磨パッドの粗さを回復させている。

【0009】

しかしながら、半導体産業の分野では、近年のデバイスの高集積化に伴い、機械的強度が極めて弱い多孔質のLow-k材膜を絶縁膜として使う傾向にある。このような機械的強度が極めて弱い絶縁膜は、CMP加工時に研磨パッドの押圧力によって容易に破壊されてしまう。

【0010】

このような機械的に弱い部位を有する被加工物の微細加工、平坦化、表面仕上げ等をする加工法として電解加工がある。この加工方法は、いわゆる電気めっきの逆の反応で金属（被加工物）を加工する方法であり、従来の物理的な加工方法とは対照的に、電気化学的反応によって金属を溶解除去させるものである。したがって、電解加工では、塑性変形による加工変質層や転移等の欠陥は発生せず、材料の特性を失わずに被加工物を加工することができる。

【0011】

電解加工では、リン酸、硫酸、クロム酸、硝酸、炭酸ナトリウム、その他多種多様な塩類、有機物を含んだ電解液が使用され、被加工物に陽極電位を与えることによって被加工物が溶解除去される。この電解加工では、被加工物の種類によって適切な電解液及び電解操作条件が決定され、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン等の各種金属が電解加工により加工されている。

【0012】

特許文献1には、パルス電源を用いた電解研磨により金属（被加工物）を加工するに際し、キレート剤を用いる方法が開示されている。一般に、スラリー（砥粒を含む研濁液）を用いたCMPでは、金属を押圧する操作が行われるために、金属の加工面に、ディッシング、エロージョン、リセス等の欠陥が発生するという問題がある。上記文献に開示された方法によれば、このような問題を解決できるとしている。上記方法によれば、金属がキレート剤によりキレート化され、機械的強度が非常に低く、容易に除去可能なキレート膜（粘着層）が形成され、キレート膜の凸部を除去する工程を繰り返すことにより平坦化される。

【0013】

特許文献2には、カソード電析とアノード溶解を交互に行う電流反転法により金属表面を電解研磨する方法が開示されている。この方法では、電解液としては例えば63%リン酸が用いられ、電流反転により平坦な加工表面が得られるとしている。

【0014】

上記文献に開示されている加工方法では、金属表面を化学機械的又は電気化学的に平坦化又は微細加工する際には何らかの薬品が使われている。そして、これらの薬品は基本的には環境負荷を高めるものであり、さらに、半導体デバイスのような高度の清浄度が必要とされる材料を加工する場合には、薬品によるコンタミネーションが懸念される。

【0015】

最近では、環境負荷、加工される製品の汚染または作業中の危険性などを改善させた金属の電解加工方法が開発されつつある（特許文献3、特許文献4参照）。これらの電解加工方法は、純水または超純水を使用して電解加工を行う方法である。純水または超純水は電気をほとんど通さないため、この電解加工方法では、陽極となる被加工物と陰極となる加工電極との間にイオン交換体を配置して被加工物の電解加工が行われる。被加工物、イオン交換体、加工電極は、総て純水または超純水下に置かれるので、環境負荷の問題及び被加工物の汚染の問題が著しく改善される。また、被加工物である金属は、電解反応により金属イオンとして除去され、イオン交換体に保持される。このように、除去された金属イオンがイオン交換体に保持されるため、被加工物及び液体（純水または超純水）自体の汚染を更に低減させることができ、上記方法は理想の電解加工方法として考えられている。 10

【0016】

上述したように、イオン交換体を配置した状態で超純水を供給しつつ被加工物を加工する電解加工方法によれば、被加工物の汚染が防止され、環境負荷を著しく低減させることができる。また、上記電解加工方法によれば、各種金属部品の表面に鏡面光沢を与えることができ、さらには、従来の金属機械加工仕上げ方法に必要とされる切削油、研磨剤を含むスラリー、電解液などを不要とすることができる。

【0017】

また、上記超純水を用いた電解加工方法によれば、被加工物を洗浄する工程を設ける必要性がなく、作業時間の短縮、設備費の削減が可能である。さらに、従来の、リン酸、クロム酸、塩類、キレート剤、界面活性剤等の電解液を用いる電解加工方法と比較して、イオン交換体を使用する上記電解加工法では、基本的に純水または超純水が用いられるため、その取り扱いが安全かつ容易であり、環境負荷が著しく低減される。 20

【0018】

【特許文献1】

特開2001-322036号公報

【特許文献2】

特開平7-336017号公報

【特許文献3】

特開2000-52235号公報

【特許文献4】

特開2001-64799号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、イオン交換体を用いた電解加工方法では、これらのアドバンテージを有するものの、被加工物の種類や加工条件などによっては、加工した面にピット（微小な穴）が形成されることが判明された。このピットは、電解加工した表面に鏡面光沢ができている場合でも発生している程の肉眼で確認不可能な細孔である。すなわち、このピットは、走査型電子顕微鏡、レーザー顕微鏡、原子間力顕微鏡等で分析して初めて明らかになる細孔である。

【0020】

このピットは、一般的な機械部品の表面仕上げでは、商品の見栄えに特に悪影響を与えない場合もある。しかしながら、真空機器や圧力機器など、高度の密閉度が要求されるシール面にピットが形成されると、所望の真空または圧力が得られず、さらに金属の腐食を進行させると考えられる。また、半導体デバイスにおいても、ピットが形成されると様々な悪影響を及ぼすと考えられている。 40

【0021】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、薬液を使用することなく電解加工を行うことができ、さらには、被加工物の不良品化を招くと考えられるピットの発生を効果的に防止することができる電解加工装置及び電解加工方法を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】

上述した従来技術の問題を解決すべく、発明者らは鋭意研究を行った結果、イオン交換体を用いた電解加工の効果を失うことなくピットの発生を効率よく抑制する方法を見出した。すなわち、本発明の第1の態様は、加工電極と、被加工物に給電する給電電極と、被加工物と前記加工電極との間又は被加工物と前記給電電極との間の少なくとも一方に配置されたイオン交換体と、前記加工電極と前記給電電極との間にパルス電圧を印加する電源と、被加工物と前記加工電極又は前記給電電極の少なくとも一方との間に液体を供給する液体供給部と、を備えたことを特徴とする。

【0023】

一般に、電解加工時間を長くするに伴いピットの径は成長し、さらにピットの数が増える傾向にある。また、電解加工時の電極効率が低いほど、すなわち、陽極となる被加工物を溶解させる電解反応以外の反応に電気が使用されて電気量がロスするほどピットの発生が顕著になってくる。経験的には電解加工時に被加工物の表面にガス（気泡）が発生するほど、ピットの数も多くなってくることが明らかになっている。水が含まれている電解液を用いた場合、電極で発生する酸素や水素の量が多いほどピットの数も増大するため、このピットはガスピットとも呼ばれている。このようなピットが発生することは、少なくともイオン交換体を配置した状態で純水または超純水を供給しながら被加工物を加工する従来の技術においては知られておらず、環境負荷を低減させる電解加工プロセスを開発する上での課題となっていた。

【0024】

本発明によれば、加工電極と給電電極との間にパルス電圧を印加することにより、被加工物の表面で発生する酸素や水素が気泡として成長することを防止することができ、電解加工時に被加工物の表面に形成されるピットの数著しく低減させることができる。また、被加工物から溶解した反応生成物がイオン交換体に保持されるため、被加工物へのコンタミネーションが著しく軽減される。

【0025】

本発明の好ましい態様は、前記液体は、純水、超純水、または電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水溶液のいずれかであることを特徴とする。

本発明によれば、純水または超純水のような不純物がほとんど含まれない液体を供給しながら電解加工を行うことにより、加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができる。また、薬品を使用しないので電解加工時の作業への安全性が確保され、さらには、廃液処理の問題が生じないため環境負荷が著しく低減される。

【0026】

ここで、純水は、例えば電気伝導度（ 1atm 、 25°C 換算、以下同じ）が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。また、超純水は、電気伝導度が $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。上述したように、純水または超純水を使用して電解加工を行うことで、加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができ、これによって、電解加工後の洗浄工程を簡素化することができる。具体的には、電解加工後の洗浄工程は省略するか、1段階若しくは2段階でよい。

【0027】

また、例えば、純水または超純水に界面活性剤等の添加剤を添加して、電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは、 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 、より好ましくは、 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ （比抵抗で $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上）以下にした液体を使用することで、被加工物とイオン交換体の界面にイオンの移動を防ぐ一様な抑制作用を有する層を形成し、これによって、イオン交換（金属の溶解）の集中を緩和して平坦性を向上させることができる。

【0028】

本発明の好ましい他の態様は、前記パルス電圧の最低電位が周期的に0または負の電位となることを特徴とする。

本発明によれば、ピットの発生をより効果的に防止することが可能となる。

【0029】

本発明の好ましい他の態様は、前記パルス電圧の波形は、方形波またはサイン波の一部であることを特徴とする。

本発明によれば、電解加工装置、特に、電源の構成を簡素化することができ、装置の製造コストを低減させることができる。

【0030】

本発明の好ましい他の態様は、前記パルス電圧の正電位のデューティ比は、10%から97%までの範囲内にあることを特徴とする。

デューティ比が10%未満であると、電解加工の加工レート（加工速度）が遅くなり、加工時間を長くする必要があり実用的でない。一方、デューティ比が97%を超えると、被加工物の表面におけるピットの発生を効果的に抑制できなくなり、製品（被加工物）を不良品化してしまう。本発明のパルス電圧のデューティ比は、好ましくは10%以上、80%以下であり、さらに好ましくは10%以上、50%以下である。

【0031】

本発明の好ましい他の態様は、被加工物と前記イオン交換体との接触面に流れる電流の電流密度が 100 mA/cm^2 以上、 100 A/cm^2 以下であることを特徴とする。

被加工物とイオン交換体との接触面に流れる電流の電流密度が 100 mA/cm^2 未満の低い電流密度であると、ピットの発生を抑制する効果が得られない。この点を詳述すると、電流密度が 100 mA/cm^2 未満であると、被加工物の電解反応よりも、この電解反応と競合する水の酸化反応の方が支配的になり、被加工物の溶解よりも酸素の発生が優先的に起こる。酸素等の気体（ガス）が多く発生すると、気体の発生に伴ってピットが被加工物の表面に多く形成されてしまう。さらに、電流密度が 100 mA/cm^2 未満であると、電解加工を行っているときに被加工物の表面が部分的に腐食してしまい、被加工物の表面に欠陥を生み出してしまう。本発明では、 100 mA/cm^2 以上の電流を通電することにより、被加工物の表面で発生する気体（ガス）の量を低減させることができ、ピットの発生をより効果的に防止することができる。また、 100 mA/cm^2 以上の本発明によれば、被加工物の溶解が全体において一様に進行し、均一な加工作用を得ることができる。

【0032】

一方、電流密度が 100 A/cm^2 を超えると、抵抗発熱により水が沸騰してイオン交換体の劣化を招き、さらには、被加工物の表面にダメージを与えてしまう。また、水が沸騰すると気泡が発生し、上述したガスピットが生じてしまう。また、イオン交換体は、高熱により、軟化、溶解、亀裂等が起こる。このように、電流密度が 100 A/cm^2 を超えると、被加工物の加工工程に各種の問題を発生させる。さらに、電解加工時の電圧が上昇すると、直接消費電力に影響し、電解加工のランニングコストを増大させ、電源等の初期コストを増大させることになる。本発明では、このような観点から、電流密度は 100 A/cm^2 以下としている。なお、電解加工時の好ましい電流密度は、 500 mA/cm^2 から 50 A/cm^2 であり、さらに好ましくは、 800 mA/cm^2 から 20 A/cm^2 である。

【0033】

本発明の好ましい他の態様は、前記パルス電圧の1周期において正電位となる時間は、 $50\text{ }\mu\text{s}$ 以上、 7 s 以下であることを特徴とする。

パルス電圧の1周期において正電位となる時間が $50\text{ }\mu\text{s}$ 未満であると、パルス電圧を高周波数で印加することを意味し、電位が高速で変動することになる。イオン交換体を用いた超純水中での金属加工では、金属（被加工物）の電解反応、イオン交換体中における各種イオン（金属イオン、 H^+ など）の移動及び置換の化学反応速度が律速になるため、電位の変動速度が早くなると、金属の電気化学溶解反応が追いつかなくなる。したがって、金属の溶解が部分的に起こり、金属の表面にピットが生じやすくなる。また、パルス電圧の周波数を高くすると、電源の構成が複雑となり、製造コストが高くなるという問題がある。

【0034】

一方、パルス電圧を印加するとき、電圧の1周期（1サイクル）において正電位となる時間が7秒を超えると、従来技術として行われていた直流を印加したときと同じような現象が進行し始める。すなわち、陽極となる被加工物の表面に酸素の気泡が成長し、被加工物の表面に滞留しやすくなり、結果的にピットが生じやすくなる。このような観点から、パルス電圧の1周期において正電位に維持する時間を7秒以下とすることにより、酸素が連続的に発生するのを抑制し、さらに一旦発生した酸素の気泡が被加工物の表面から脱離する時間を与えてやることができる。本発明によれば、パルス電圧の1サイクル当りの正電位となる時間を $50\mu\text{s}$ 以上、 7s 以下にすることにより、金属の加工がスムーズに進行し、かつ、ピットの数極めて少ない表面仕上げ加工が可能となる。なお、パルス電圧1サイクル当りの正電位となる時間を $100\mu\text{s}$ 以上、 1s 以下に維持することが好ましく、さらに $500\mu\text{s}$ 以上、 500ms 以下、好ましくは 300ms 以下、更に好ましくは 100ms 以下に維持することが好ましい。

10

【0035】

本発明の好ましい他の態様は、前記液体は、溶存酸素が 1ppm 以下まで脱気されていることを特徴とする。

本発明によれば、電解加工時に発生する酸素の量を低減させることができ、被加工物の表面に形成されるピットの数をも更に減少させることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。

20

図1は本発明の第1の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図である。なお、本実施形態では、配管同士を接続するために使用されるフランジのガスケット部を研磨する例について説明する。

【0037】

本実施形態では、金属製のフランジ10が被加工物となる。ガスケット部10aは、予め旋盤加工により環状に削られた環状溝であり、このガスケット部10aには、例えば、金属製のOリングが取り付けられる。ガスケット部10aにOリングを取り付けた状態でフランジ10同士を密着させることにより、フランジ10を介して接続された配管の内部が高圧又は真空に維持される。

【0038】

30

本実施形態に係る電解加工装置は、ガスケット部10aが形成されている面が下を向き、かつ、水平となるようにフランジ10を保持する保持部（図示せず）と、この保持部を回転させ、かつ、上下方向に移動させる駆動機構（図示せず）とを備えている。この駆動機構により、フランジ10は、Z軸を中心に回転し、またZ軸に沿って上下方向に移動するようになっている。なお、保持部及び駆動機構は、ボール盤、またはその他の回転式工作機械で代用することができる。

【0039】

本実施形態に係る電解加工装置は、液体6が内部に貯留される液槽11と、絶縁処理された基台12と、この基台12の上面に設置された2つの加工電極3, 3と、フランジ10に接触するブラシ電極（給電電極）2と、加工電極3, 3とブラシ電極2との間にパルス電圧を印加するためのバイポーラ電源15とを備えている。基台12は液槽11の底部に配置されており、基台12及び加工電極3, 3は、液槽11に貯留された液体6中に完全に浸漬されている。なお、本実施形態では、液体6として純水が使用されている。

40

【0040】

加工電極3, 3の上部には、イオン交換体5, 5がそれぞれ取り付けられており、これらのイオン交換体5, 5と、保持部によって保持されたフランジ10のガスケット部10aとが互いに対面するようになっている。加工電極3, 3は、配線14を介してバイポーラ電源15の陰極に接続され、また、フランジ10はブラシ電極2及び配線13を介してバイポーラ電源15の陽極に電氣的に接続されている。なお、ブラシ電極2をフランジ10に直接接続させる必要はなく、例えば、保持部と駆動機構とを連結するシャフト（図示せ

50

ず) にブラシ電極 2 を取り付け、シャフト及び保持部を介してフランジ 10 に給電するようにしてもよい。この場合、シャフトは駆動機構と電氣的に絶縁する必要がある。

【0041】

次に、上述した電解加工装置を用いてフランジ 10 を電解加工する工程について説明する。

まず、バイポーラ電源 15 のスイッチを入れて、加工電極 3, 3 の面積に対して 500 mA/cm^2 となるように出力電流を設定し、さらに定電流 (CC) に設定する。そして、ブラシ電極 2 及び加工電極 3, 3 との間にパルス電圧を印加する。次いで、駆動機構の電源を入れ、駆動機構によりフランジ 10 を回転させつつ、Z 軸に沿ってフランジ 10 を下方に移動させ、加工電極 3, 3 に取り付けられたイオン交換体 5, 5 にガスケット部 10 a を接触させる。ガスケット部 10 a (フランジ 10) がイオン交換体 5, 5 に接触した時点で電解加工が開始され、ガスケット部 10 a の研磨が進行する。加工時間は、ガスケット部 10 a に要求される平坦度に応じて調節すればよい。通常の実作では、加工に要する時間は 10 秒～5 分程度である。

【0042】

このようにして加工されたガスケット部 10 a には鏡面仕上げが施され、ピットなどの欠陥のない極めて平坦度の高い加工面が得られる。したがって、本実施形態に係る電解加工装置によって加工されたフランジ 10 によれば、フランジ 10 を介して接続された配管の内部の気密性を良好に維持することができる。また、本実施形態では、純水を使用しているため、クリーンな環境で加工することができる。したがって、電解加工後の洗浄工程や脱脂工程などが不要となり、作業時間を短縮することが可能となる。

【0043】

本実施形態のように、純水または超純水のような液自身の抵抗値が大きい液体を使用する場合には、イオン交換体を被加工物の表面に「接触させる」ことが好ましく、このようにイオン交換体を被加工物の表面に接触させることにより、電気抵抗を低減させることができ、印加電圧も小さくて済み、消費電力も低減できる。従って、本発明に係る加工における「接触」は、例えば CMP のように物理的なエネルギー (応力) を被加工物に与えるために、「押し付ける」ものではない。

【0044】

本加工法は純粋に被加工物との電気化学的相互作用のみにより被加工物の除去加工を行うものであり、CMP のような研磨部材と被加工物との物理的な相互作用及び研磨液中の化学種との化学的相互作用の混合による加工とは加工原理が異なるものである。電解加工では、被加工物の加工電極と対面する部位が加工されるので、加工電極を移動させることで、被加工物の表面を所望の表面形状に加工することができる。

【0045】

本実施形態に係る電解加工方法では、上述したように、イオン交換体 5, 5 及び被加工物 (フランジ) 10 に液体 (純水) 6 を供給しつつ、加工電極 3 と給電電極 2 との間にパルス電圧が印加される。ここでいうパルス電圧とは、通常の電気化学的反応で用いられる連続的な直流電流 (DC) ではなく、周期的に変動する電圧 (電位) を意味する。

【0046】

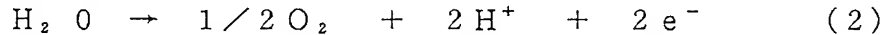
本実施形態では、パルス電圧を印加するための電源としてバイポーラ電源を使用しているが、これに限らず、他の構成を有する電源を用いてもよい。例えば、タイマー及びリレー制御により周期的に通電をオンオフさせる直流電源を用いてもよい。また、工場や家庭に供給されている $50/60 \text{ Hz}$ の交流電源をダイオードを組み込んだ回路に連結し、交流電流を半波カットするようにしてもよい。さらに、交流電源、絶縁トランスと、直流電源とをつないだ回路を形成し、交流電圧にバイアス電圧をかけてパルス電圧を形成させてもよい。サイリスター、コンデンサー、ダイオードを用いて周期的に変動する電圧 (電位) が供給できる手段であってもよい。また、一般的に市販されているスイッチング電源を使用することもできる。波形を制御できるプログラマブル電源やシーケンス制御電源が特に好ましく利用できる。

【0047】

ここで、パルス電圧を印加することがピット発生を抑制していると考えられる原理について説明する。ピットの発生は、電解反応場におけるガス、特に気泡と密接な関係があると考えられる。水素、酸素、空気の何れが気泡として電解反応場に存在してもピットの発生を促進する。金属（被加工物）に正の電位を与えたときに金属が溶解する電解反応は次の通りである。



上記（1）の反応は液体中で起こるため、水を酸化分解して酸素を発生する下記反応と競合する。



10

【0048】

上記（2）の反応は金属の表面で起こり、金属に正の電位を与えている間、つまり金属が陽極となっている間に金属表面の特定点で上記反応が進行する。上記反応（2）が進行すると、酸素は金属の表面上の特定点において気泡に成長し、この気泡がピットを形成させる原因になると考えられる。気泡がピットを形成させる原理は現時点では解明されていないが、一種の点腐食であると考えられる。本発明者らが行った研究では、このピットが形成される原理は、放電による金属表面でのクレータ発生とは全く異なるものである。放電の場合では、瞬間的に大量の電流が流れるが、このような現象はイオン交換体を用いた金属の電解加工では全く見られない。

【0049】

20

電解加工時に金属の表面に気泡が滞留すると、金属表面の部分的な腐食、すなわち点腐食が起こる。本発明では、パルス電圧を印加することによって、この酸素が発生する特定点に断続性を持たせることができ、気泡成長が抑制され、結果的にピットの発生が抑制されることが考えられる。すなわち、パルス電圧を印加している間は、正電位のピークと次の周期の正電位のピークでは必ずしも金属の表面の同じ場所に酸素発生点が現れないため、酸素が気泡として成長するのが抑制される。

【0050】

パルス電圧を印加することによってピットの発生が抑制される原理は、さらに、一旦発生した気泡を液体中に逃がす時間を与えることができる点からも説明できる。すなわち、金属の表面に気泡を滞留させないことがピットの発生を抑制するための重要なポイントである。本実施形態では、パルス電圧の最低電位を周期的に0にすることによって、金属の表面に一旦発生した気泡を液体中に逃がす時間を与えることができる。さらに、パルス電圧の最低電位を周期的に負の電位にすることで、金属の表面に付着している気泡（酸素）を消すことができる。すなわち、金属の表面において反応式（2）の逆反応を起こさせ、気泡として存在する酸素を水に還元させる反応を起こさせることで金属の表面から気泡を消すことができる。

30

【0051】

パルス電圧がピットの発生を抑制する原理は、さらに、パルス電圧がイオン交換体と金属との電氣的吸着力を緩和させる効果からも説明できる。電解加工時に正の電位が金属に与えられると、イオン交換体の表面は強く金属に密着する。このため、イオン交換体と金属との接触面では通水性が著しく悪くなる。この現象は、後述する隔膜質のイオン交換体を使用するとさらに顕著になる。したがって、気泡がイオン交換体と金属との間に閉じ込められやすくなり、ピットが発生しやすくなると考えられる。金属の電位が0又は負の電位となった時点でこの電氣的吸着力は失われるため、イオン交換体と金属との接触面における通水性が回復される。このようにして、パルス電圧を印加する電解加工では、金属とイオン交換体との接触面の通水性が周期的に回復するため、気泡が金属の表面にとどまらず、ピットの発生を防止することができると考えられる。

40

【0052】

図1に示す本実施形態では、パルス電圧の波形として、方形波、サイン波、三角波、のこぎり波、ステップ波等が使用される。図2は、本実施形態に係るパルス電圧のパルス波形

50

の例を示す図である。なお、例えば図2(a)～図2(d)に示す方形波又はサイン波が好ましく使用される。方形波とサイン波の電源が最も製造しやすく、電源製造コストも安価であり、最も実用的だからである。

【0053】

パルス電圧の正電位のデューティ比は、10%から97%までの範囲内にあることが好ましい。ここで、デューティ比(D)とは、パルス電圧1周期当りの正電位に維持される時間をパーセントで表したものであり、次の式で計算される。

$$D = T_p / T_{tot} \times 100 \quad (3)$$

なお、 T_p はパルス幅を表し、 T_{tot} は周期を表す。

【0054】

デューティ比が10%未満であると、被加工物10に正の電位を与える時間が短くなり、電解加工時の加工レートが遅くなる。このため、電解加工が完了する時間が長くなってしまい、実用上好ましくない。またデューティ比が97%を超えると、被加工物10の表面にピットが発生しやすくなり、製品の不良品化を招いてしまう。本実施形態では、パルス電圧のデューティ比は、好ましくは10%以上、80%以下であり、さらに好ましくは10%以上、50%以下である。

【0055】

この場合、負の電位電流はないことが望ましい。これは、負の電流が流れることにより、銅等の被加工物の表面に水素ガスが発生するので、ピット発生の原因と考えられるためである。すなわち、図2(a)に示すように矩形波にバイアスをかけて正電位電流のみにするか、図2(d)に示すように正電位に半波整流したサイン波を用いるのが望ましい。また、サイン波よりも、方形波(矩形波)を用いた方が、ピットの発生が少ないことが実験結果から判っている。

【0056】

なお、被加工物10に負の電位を与える場合には、この負の電位で流れる電気量を、正の電位で流れる電気量に対して50%未満にすることが好ましい。負の電位で流れる電気量を50%以上にすると、いわゆる交流に近い電流になり、イオン交換体5に逆の電流(負の電位の電流)が流れるため、被加工物10から溶解した加工生成物がイオン交換体5に保持されなくなる。この負の電位で流れる電気量は40%以下にすることがさらに好ましく、さらに30%以下であることが好ましい。

【0057】

本実施形態では、被加工物10とイオン交換体5との接触面に流れる電流の電流密度は、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上、 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。ここで、電流密度とは、パルス電圧のピーク電圧での電流密度ではなく、実効値での電流密度を意味する。 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満の低い電流であると、ピットの発生を防止する効果が得られない。すなわち、電流密度が $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満であると、被加工物10の電解反応(上記(1)の反応)よりも、水の酸化反応(上記(2)の反応)が優先的に起こり、酸素が多く発生する。この酸素に代表される気体の発生量が多くなると、気体(ガス)の発生に伴い、ピット等の欠陥が被加工物10の表面に多く発生し始める。

【0058】

一方、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の高い電流密度にすると、ガス(酸素)の発生が抑制される。その理由は、被加工物10の表面への水の物質移動が律速になるためである。被加工物10の電解反応では、金属自身が溶解するのみであるためこのような物質移動律速の問題はない。このため、電流密度が高いほど酸素が発生せず、ピットの発生が抑制される。さらに腐食の観点からみると、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 未満であると、電解加工を行っているときに被加工物10の表面が部分的に腐食され、加工する金属表面に欠陥を生み出してしまう。 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流を通電させることにより、被加工物10の加工面の全体に亘って溶解が一様に進行し、均一な加工が実現される。

【0059】

なお、通電させる電流密度が $100\text{A}/\text{cm}^2$ を超えると、抵抗発熱により液体6の沸騰

や、イオン交換体5の劣化を招き、さらには、被加工物10の表面にダメージを与えてしまう。また、液体6が沸騰すると気泡が発生し、上述したガスピットが生じやすくなる。また、イオン交換体5が高温になると、軟化、溶解、亀裂等が起こり、被加工物10の加工工程に各種の問題を発生させる。さらに、電解加工時の電圧が上昇すると、直接消費電力に影響し、電解加工のランニングコストを増大させ、電源等の初期コストを増大させることになる。このような観点から、本実施形態では、電解加工時の好ましい電流密度は、 500 mA/cm^2 から 50 A/cm^2 であり、さらに好ましくは 800 mA/cm^2 から 20 A/cm^2 である。

【0060】

本実施形態では、パルス電圧の1周期において正電位となる時間は、 $50\text{ }\mu\text{s}$ 以上、 7 s 以下である。すなわち、図2で示したパルス幅 T_p は $50\text{ }\mu\text{s}$ 以上、 7 s 以下であることが好ましい。パルス電圧の1周期において正電位となる時間が $50\text{ }\mu\text{s}$ 未満であると、パルス電圧を高周波数で印加することを意味し、電位が高速で変動することになる。イオン交換体を用いた超純水中での金属の電解加工では、金属（被加工物）の溶解反応、イオン交換体中における各種イオン（金属イオン、 H^+ など）の移動及び置換の化学反応速度が律速になるため、電位の変動速度が早くなると、金属の電気化学的溶解反応が電位の変動に追いつかなくなる。したがって、金属が部分的に溶解し、金属の表面にピットのような欠陥を生じやすくなる。また、パルス電圧の周波数を高くするためには、複雑な構造の電源が必要となり、初期コストが高くなるという問題がある。

【0061】

一方、パルス電圧を印加するとき、電圧の1周期（1サイクル）において正電位となる時間が 7 s を超えると、直流電圧を印加したときと同じような現象が進行する。すなわち、陽極において酸素の気泡が成長し、これが金属表面に滞留してしまい、結果的にピット等の欠陥が生じやすくなると考えられる。パルス電圧の1サイクルあたりの正電位に維持する時間を 7 s 以下にすることにより、酸素が連続的に発生することが防止され、さらに、一旦発生した酸素の気泡が金属表面から脱離する時間を与えてやることができる。本実施形態によれば、パルス電圧の1サイクル当たりの正電位となる時間を $50\text{ }\mu\text{s}$ 以上、 7 s 以下にすることにより、被加工物10の加工がスムーズに進行し、かつ欠陥のない表面仕上げ加工が可能となる。なお、パルス電圧の1サイクルあたりの正電位となる時間を $100\text{ }\mu\text{s}$ 以上、 1 s 以下に維持することが好ましく、さらに $500\text{ }\mu\text{s}$ 以上、 500 ms 以下、好ましくは 300 ms 以下、更に好ましくは 100 ms 以下に維持することが好ましい。

【0062】

本実施形態では、被加工物10とイオン交換体5、5との間に液体6を供給しながら被加工物10の加工が行われる。本実施形態における液体6とは、水を主成分とした水溶液を意味する。液体6には、塩類、界面活性剤、金属キレート剤、金属表面処理剤、無機酸、有機酸、アルカリ等、酸化剤、還元剤、研粒等の各種添加剤が含まれていてもよい。これらの添加剤は、加工される金属の種類、用途に応じて適宜選択することができる。また、添加剤は、次のような目的で使用する事ができる。

【0063】

例えば、金属の電解加工時に起こる局所的な電解集中を防ぐために添加剤を使用することができる。ここで、平坦な加工面を得るための重要な要素として、「加工面全面の各点に於いて除去加工速度が均一である」という点が挙げられる。ある単一の電気化学的な除去反応が生じている状況下に於いて、局所的な除去加工速度の差が生じる原因としては、反応種の局所的な集中が考えられる。さらに、反応種が局所的に集中する原因としては、電解強度の偏りや反応種であるイオンの被加工物表面近傍での分布の偏りが考えられる。そこで、被加工物とイオン交換体との間に、イオン（例えば水酸化物イオン）の局所的な集中を防ぐ役割を果たす添加剤を存在させることで、イオンの局所的な集中を抑えることができる。

【0064】

電解加工時の加工レート（加工速度）を上げたいときには、被加工物（金属）と反応して金属キレートを形成するキレート剤を添加することができる。キレート剤を添加することにより、機械的強度の極めて弱い金属キレートの層が金属の表面に形成され、イオン交換体が接触するだけで金属の除去が可能となる。この場合、電気化学的反応によって金属をイオン化させると共に、キレート剤による純粋な化学反応によっても金属がイオン化されるため、より早く金属を加工することができる。

【0065】

加工する金属によっては、金属の表面に不動態膜が形成される場合がある。この不動態膜は電解反応を阻害するため、電解加工が困難になる。このような場合には、不動態膜の形成を抑制する還元剤を液体に添加してもよい。また、被加工物がチタン、アルミニウムなどの場合には、金属酸化物の不動態膜が被加工物の表面に形成される。この金属酸化物の不動態膜は、非常に強固で、しかも、不動態膜の形成を抑制することが難しく、このため、電気化学的反応のみで上記金属を加工することが難しい。このような場合には、液体に研粒を添加剤として加えることにより不動態膜に傷をつけ、この傷部分から電解加工を進行させるようにしてもよい。このように、液体には各種の添加剤が含まれていてもよい。

【0066】

なお、液体に加える添加剤の量はできるだけ少なくすることが好ましく、また、液体6の電気伝導度は $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。液体6の電気伝導度が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えると、クリーンな環境で被加工物を加工するという本来の目的からずれてくる。すなわち、添加剤の量が多いほどクリーンな加工環境が崩れてしまい、廃液処理の問題や、被加工物10のコンタミネーション等が懸念される。このような観点から、液体6は電気伝導度が $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の純水であることがさらに好ましい。純水を使用して電解加工を行うことで、加工面に不純物を残さない清浄な加工を行うことができ、これによって、電解加工後の洗浄工程を簡素化することができる。通常の機械加工に要求される程度の平坦化及び鏡面仕上げであれば、液体として純水を使用すれば十分である。

【0067】

また、液体6は、例えば、電気伝導度が $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の超純水であることがさらに好ましい。例えば、半導体デバイスに使用される金属の電解加工を行う場合、半導体デバイスは不純物の影響を受けやすいため、液体として超純水を使用することが好ましい。本加工方法を用いて半導体デバイスの金属を加工する場合は、さらに、脱気された液体を用いることが好ましい。脱気の程度としては、溶存酸素が 5ppm 以下、好ましく溶存酸素が 1ppm 以下であり、さらに好ましくは溶存酸素が 100ppb 以下である。これは溶存酸素が低いほど、製品となる被加工物にピット等の欠陥が生じにくくなるためである。

【0068】

本実施形態では、電解加工の際に、イオン交換体5、5と被加工物10との間に液体が供給されていることが重要である。本実施形態では、イオン交換体5、5と被加工物10との間に液体を供給するために、イオン交換体5、5と被加工物10を液体6中に浸漬させている。なお、液体を供給する手段を用いて、被加工物10及びイオン交換体5、5が常に液体6に接触しているようにしてもよい。基本的には、加工されているときに、互いに接触している被加工物10の表面とイオン交換体5、5の表面とが液体6によって囲まれていけばよい。

【0069】

本実施形態で使用されるイオン交換体5は、例えば、カチオン交換能またはアニオン交換能を付与したポリマー、不織布、織布で構成されている。カチオン交換体は、好ましくは強酸性カチオン交換基（スルホン酸基）を担持したものであるが、弱酸性カチオン交換基（カルボキシル基）を担持したものでもよい。また、アニオン交換体は、好ましくは強塩基性アニオン交換基（4級アンモニウム基）を担持したものであるが、弱塩基性アニオン交換基（3級以下のアミノ基）を担持したものでもよい。

【0070】

ここで、例えば強塩基アニオン交換能を付与した不織布は、繊維径 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ で空隙率が約90%のポリオレフィン製の不織布に、 γ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法により、グラフト鎖を導入し、次に導入したグラフト鎖をアミノ化して第4級アンモニウム基を導入して作製される。導入されるイオン交換基の容量は、導入するグラフト鎖の量により決定される。グラフト重合を行うためには、例えばアクリル酸、スチレン、メタクリル酸グリシジル、更にはスチレンスルホン酸ナトリウム、クロロメチルスチレン等のモノマーを用い、これらのモノマー濃度、反応温度及び反応時間を制御することで、重合するグラフト量を制御することができる。従って、グラフト重合前の素材の重量に対し、グラフト重合後の重量の比をグラフト率と呼ぶが、このグラフト率は、最大で500%が可能であり、グラフト重合後に導入されるイオン交換基は、最大で5 10 meq/gが可能である。

【0071】

強酸性カチオン交換能を付与した不織布は、前記強塩基性アニオン交換能を付与する方法と同様に、繊維径 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ で空隙率が約90%のポリオレフィン製の不織布に、 γ 線を照射した後グラフト重合を行う所謂放射線グラフト重合法により、グラフト鎖を導入し、次に導入したグラフト鎖を、例えば加熱した硫酸で処理してスルホン酸基を導入して作製される。また、加熱したリン酸で処理すればリン酸基が導入できる。ここでグラフト率は、最大で500%が可能であり、グラフト重合後に導入されるイオン交換基は、最大で5 meq/gが可能である。

【0072】

なお、イオン交換体5の素材の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系高分子、またはその他有機高分子が挙げられる。また素材形態としては、不織布の他に、織布、シート、多孔質材、短繊維等が挙げられる。ここで、ポリエチレンやポリプロピレンは、放射線(γ 線と電子線)を先に素材に照射する(前照射)ことで、素材にラジカルを発生させ、次にモノマーと反応させてグラフト重合することができる。これにより、均一性が高く、不純物が少ないグラフト鎖ができる。一方、その他の有機高分子は、モノマーを含浸させ、そこに放射線(γ 線、電子線、紫外線)を照射(同時照射)することで、ラジカル重合することができる。この場合、均一性に欠けるが、ほとんどの素材に適用できる。

【0073】

このように、イオン交換体5をアニオン交換能またはカチオン交換能を付与した不織布で構成することで、純水または超純水や電解液等の液体が不織布の内部を自由に移動して、不織布内部のイオン交換能を有する活性点に容易に到達することが可能となって、多くの水分子が水素イオンと水酸化物イオンに解離され、基本的には低い印加電圧でも高電流が得られる。

【0074】

ここで、イオン交換体5をアニオン交換能またはカチオン交換能の一方を付与したもので構成すると、電解加工できる被加工材料が制限されるばかりでなく、極性により不純物が生成しやすくなる場合もある。そこで、イオン交換体を、アニオン交換能を有するアニオン交換体とカチオン交換能を有するカチオン交換体とを同心状に配置して構成するか、または、イオン交換体自体にアニオン交換能とカチオン交換能の双方の機能を付与してもよい。また、アニオン交換能を有するアニオン交換体とカチオン交換能を有するカチオン交換体とを扇状に形成して、交互に配置するようにしてもよい。なお、アニオン交換能またはカチオン交換能の一方を付与したイオン交換体を、被加工材料に合わせて使い分けてもよいことは勿論である。

【0075】

加工目的によっては、性質の異なる複数のイオン交換体を組み合わせて用いてもよい。例えば、硬度が高く、良好な表面平滑性を有するフッ素系のイオン交換体(イオン交換膜)と、素材として不織布を用いたイオン交換容量が大きいイオン交換体とを組み合わせたイオン交換体を用いることができる。

20

30

40

50

【0076】

図3を参照して、性質の異なる2種類のイオン交換体を組み合わせた本発明の第2の実施形態に係る電解加工について説明する。図3は、フッ素系のイオン交換体（隔膜質のイオン交換膜）と、素材として不織布を用いたイオン交換体（多孔質のイオン交換体）とを組み合わせたイオン交換体を用いて電解加工を行う様子を示す模式図である。

【0077】

図3に示すように、加工電極3には、多孔質のイオン交換体5Aが取り付けられ、このイオン交換体5Aの表面には隔膜質のイオン交換体5Bが取り付けられている。給電電極2は被加工物（金属）1に電氣的に接続されている。被加工物1の表面はイオン交換体5Bに接触し、イオン交換体5Bと被加工物1との間には超純水等の液体6が供給されている。加工電極3と給電電極2との間には電源17によりパルス電圧が印加されている。

【0078】

被加工物1とイオン交換体5Bとは、被加工物1の表面に形成されている凸部1a, 1b, 1cにおいて接触している。被加工物1には電源17から正の電位がパルス状に与えられているので、被加工物1の凸部1a, 1b, 1cは電解反応を起こして溶解し、溶解した加工生成物（金属イオンなど）はイオン交換体5Bを通過した後、イオン交換体5Aに捕捉される。被加工物1の表面の凹部1d, 1eは、純水または超純水等の電気伝導度が低い液体6に接触しているため、ここでは被加工物1の電気化学的溶解反応は進行しない。このようにして、被加工物1はその表面の凸部1a, 1b, 1cから優先的に除去されるため、被加工物1の表面の平坦化が進行する。

【0079】

上述したように、被加工物1から溶解した加工生成物は、イオン交換体5Bを通過し、次いで、多孔質のイオン交換体5Aに、金属イオン、金属酸化物又は金属水酸化物の形で捕捉される。したがって、液体6は不純物がほとんど存在しない状態に維持され、しかも、被加工物1に不純物が付着してしまうことが防止でき、加工後の被加工物の洗浄を簡素化することができる。また、本実施形態は、電解液を用いた従来の電解加工方法の原理と異なるため、金属膜表面への粘着層の形成やその厚さ管理などは必要ない。したがって、本実施形態では、電解加工時の運転管理を著しくシンプルにでき、かつ、凸部のみを選択的に除去できる。

【0080】

フッ素系のイオン交換体5Bは、硬度が高く、表面平滑性を有し、耐薬品性に優れていて、引張り強さも高いため、被加工物と接触させるイオン交換体として特に好ましく使用される。ここで、「硬度が高い」とは、剛性が高く、かつ圧縮弾性率が低いことを意味する。硬度が高いイオン交換体5Bを用いることにより、被加工物1の表面の微細な凹凸にイオン交換体5Bが倣いにくくなるため、被加工物1の表面の凸部1a, 1b, 1cのみを選択的に除去しやすい。また、「表面平滑性を有する」とは、表面の凹凸が小さいことを意味する。すなわち、イオン交換体5Bが、被加工物1の表面の凹部1d, 1eに接触しにくくなるため、凸部1a, 1b, 1cのみを選択的（優先的）に除去しやすくなる。

【0081】

一般に、電解加工により金属の平坦化を行う場合、被加工物とイオン交換体とを互いに接触させながら相対運動させるため、イオン交換体の繊維のほつれ、切れ屑、ごすり屑等が生じやすい。また、電解加工を行っている間は、被加工物とイオン交換体との間に電氣的な吸引力が働くため、これらの間に作用する磨耗力が大きくなる。そこで、本実施形態のように、硬度が高く、良好な表面平滑性を有するフッ素系のイオン交換体5Bを被加工物1の表面と接触する部分に配置することによって、イオン交換体5A, 5Bのほつれなどが防止できる。

【0082】

フッ素系のイオン交換体5Bの種類は特に限定されない。例えば、パーフルオロスルホン酸樹脂、いわゆるナフィオン（デュポン社の登録商標、以下同じ）として知られているものをイオン交換体5Bとして使用することができる。ナフィオンのような滑らかな表面を

有するイオン交換体を用いることによって、極めて平坦度の高い加工面を得ることができる。また、フッ素系のイオン交換体 5 B と、イオン交換容量の大きいイオン交換体（不織布イオン交換体） 5 A とを組み合わせることにより、フッ素系のイオン交換体 5 B を通過した被加工物のイオンを、不織布イオン交換体 5 B に保持させることができる。

【0083】

被加工物 1 は、正の電位を与えられたときに、下記反応式によって電解反応を起こすものであればよい。また、被加工物 1 は、単成分の金属であってもよく、多成分を含む金属合金であってもよい。

被加工物（金属）の電解反応



10

ここで、Me は被加工物 1 である金属を表し、 Me^{n+} は被加工物が溶解したときの金属イオンを示す。Me の例として、Cu、Al、Fe、Ni、Cr、Mo、Ti、または機械加工に用いられる一般的なステンレス合金、真鍮、アルミニウム合金、インコネル等の各種金属または金属合金が挙げられる。

【0084】

電解反応により被加工物 1 から溶解した加工生成物は、 Me^{n+} の状態でイオン交換体 5 B を通過した後、イオン交換体 5 A に保持され、金属イオン、金属酸化物、金属水酸化物を形成して、イオン交換体 5 A に付着する。図 3 に示すように、加工電極 3 は、イオン交換体 5 A、5 B を挟んで被加工物 1 の表面の反対側に配置される。ここで、加工電極 3 及び給電電極 2 は、電解反応により、酸化または溶出が一般に問題となる。このため、加工電極 3 の素材としては、電気化学的に安定な金属が用いられ、一般的には、白金、イリジウム、ルテニウムなどの貴金属、又はこれらの導電性を有する酸化物を用いることができる。

20

【0085】

給電電極 2 としては、カーボンスチール、チタン、ステンレス等の金属を下地として用い、その表面に白金、イリジウム、ルテニウムなどの金属を電気めっき、CVD、焼成等によりコーティングしたものをを用いることができる。なお、被加工物に正または 0 の電位のみを与える場合は、電解反応に起因する給電電極 2 の腐食の問題を考慮する必要がない。したがって、給電電極 2 として、ステンレス、銅、真鍮、カーボンスチール等の安価な金属をそのままの状態を用いることができる。

30

【0086】

図 3 に示すように、本実施形態においては、加工電極 3 は、イオン交換体 5 A、5 B によって被加工物 1 及び液体 6 から隔離される。したがって、電解反応によって被加工物 1 の表面から溶解した加工生成物は、金属イオン、金属酸化物、金属水酸化物の形で除去され、イオン交換体 5 A に捕捉される。このように、除去された加工生成物がイオン交換体 5 A に保持されるため、加工に使用されている純水などの液体を汚染することがない。したがって、加工された金属製品は常にクリーンに維持され、電解加工後の洗浄工程が省かれる。

【0087】

次に、本発明の第 3 の実施形態に係る電解加工装置について図 4 を参照して説明する。図 4 は本発明の第 3 の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図である。本実施形態は、円筒状の金属の内面を研磨する電解加工装置に本発明を適用した例である。以下、本実施形態に係る電解加工装置を用いて水圧シリンダーの内周面を研磨する場合について説明する。

40

【0088】

本実施形態に係る電解加工装置は、給電電極としてのブラシ電極 2 と、加工電極 3 と、ブラシ電極 2 と加工電極 3 との間にパルス電圧を印加する電源 2 1 と、純水などの液体 6 を内部に貯留させる液槽 1 1 と、水圧シリンダー 2 0 を固定するためのクランプ 2 2 及び回転台 2 3 とを備えている。

【0089】

50

被加工物である水圧シリンダー 20 は、回転台 23 上に設けられたクランプ (チャック) 22 により把持されている。回転台 23 はシャフト 24 を介して回転機構 (図示せず) に接続されており、クランプ 22 に把持された水圧シリンダー 20 は、この回転機構によって回転するようになっている。水圧シリンダー 20 は、その中心が回転台 23 の回転中心点と一致するようにクランプ 22 により位置決めされている。なお、水圧シリンダー 20 の回転速度は、10~1000 rpm に設定される。

【0090】

回転台 23 及びクランプ 22 は、液槽 11 の内部に配置されている。液槽 11 の内部には液体 6 が満たされており、クランプ 22 に把持された水圧シリンダー 20 と回転台 23 とは、いずれも液体 6 中に浸漬されている。なお、回転台 23 と回転機構とを連結するシャフト 24 は液槽 11 の底部を貫通するため、液槽 11 から液体 6 が漏れ出さないようにシャフト 24 には軸封機構 26 が設けられている。

【0091】

回転台 23 の上方には、シャフト 24 の延長線上に沿って延びる電極固定軸 25 が配置されている。この電極固定軸 25 は駆動機構 (図示せず) に連結されており、この駆動機構により電極固定軸 25 は Y 方向及び Z 方向に移動されるようになっている。電極固定軸 25 の下端近傍には加工電極 3 が固定されており、この加工電極 3 にはイオン交換体 5 が取り付けられている。電極固定軸 25 は配線 14 を介して電源 21 の陰極端子に接続されている。電極固定軸 25 は導電性を有しているため、加工電極 3 は、電極固定軸 25 及び配線 14 を介して電源 21 の陰極端子に電氣的に接続される。

【0092】

給電電極としてのブラシ電極 2 は、シャフト 24 の外周面に接触するように液槽 11 の外部に配置されている。このブラシ電極 2 は、配線 13 を介して電源 21 の陽極端子に接続されている。シャフト 24、回転台 23、及びクランプ 22 は、いずれも導電性を有しているため、クランプ 22 に把持された水圧シリンダー 20 は、電源 21 の陽極端子に電氣的に接続される。なお、シャフト 24 と回転機構とは、互いに電氣的に絶縁されている。

【0093】

次に、上述した本実施形態に係る電解加工装置を用いて水圧シリンダー 20 を電解加工する工程について説明する。

まず、液槽 11 の内部を満たす液体 6 中に水圧シリンダー 20 を沈め、クランプ 22 により水圧シリンダー 20 を把持させる。その後、回転機構により所定の回転速度で水圧シリンダー 20 を回転させる。次いで、電極固定軸 25 を Z 軸に沿って下降させ、加工電極 3 及びイオン交換体 5 を水圧シリンダー 20 の内側に位置させる。さらに、電極固定軸 25 を Y 方向に沿って移動させ、イオン交換体 5 を水圧シリンダー 20 の内周面に接触させる。なお、イオン交換体 5 が水圧シリンダー 20 の内周面に接触した時点を把握するために電流や抵抗の変化を参考にするのが好ましい。

【0094】

電源 21 は、予め所定の定電流 (CC) を出力するように設定されている。イオン交換体 5 が水圧シリンダー 20 に接触していることを確認した後、電源 21 のスイッチを入れる。そして、電源 21 によってブラシ電極 (給電電極) 2 と加工電極 3 との間にパルス電圧を印加し、これにより、電解加工が開始される。電解加工を行っている間、電極固定軸 25 は上下方向に移動され、水圧シリンダー 20 の内周面の全体が加工される。

【0095】

次に、本発明の第 4 の実施形態に係る電解加工装置について図 5 乃至図 7 を参照して説明する。本実施形態は、半導体ウエハなどの基板の表面に形成された銅膜 (Cu) を加工するための電解加工装置に本発明を適用した例である。より詳しくは、本実施形態に係る電解加工装置は、いわゆるダマシン法により配線パターンを形成するプロセスに使用されるものである。

【0096】

一般に、ダマシン法では次のような工程が行われる。まず、半導体ウエハなどの基板の表

面に層間絶縁膜を形成し、この層間絶縁膜に溝状の微細な配線パターンを形成する。次いで、電気めっきなどによって基板の表面全体に銅膜を形成し、銅を配線パターンに埋め込む。そして、余分な銅を電解加工装置によって除去する。このようにして、配線パターンに沿った銅配線が形成される。以下、本実施形態に係る電解加工装置を備えた基板処理装置について説明する。

【0097】

図5は本実施形態に係る電解加工装置を備える基板処理装置の構成を示す平面図である。図5に示すように、この基板処理装置は、表面に導電体膜（被加工物）としての銅膜9を有する基板Wを収納したカセットを搬出入する搬出入部としての一对のロード・アンロード部30と、基板洗浄機32と、電解加工装置34とを備えている。これらの機器は直列に配置されており、これらの機器の間で基板Wを搬送して授受する搬送装置としての搬送ロボット36がこれらの機器と平行に配置されている。また、電解加工装置34による電解加工の際に、後述する加工電極と給電電極との間に印加する電圧又はこれらの間を流れる電流をモニタするモニタ部38がロード・アンロード部30に隣接して配置されている。

【0098】

図6は図5に示す電解加工装置34を模式的に示す斜視図である。図7は図6に示す電解加工装置34の断面図である。図6及び図7に示すように、電解加工装置34は、回転シャフト40と、回転シャフト40の自由端に垂設されて基板Wを下向き（フェイスダウン）に吸着保持する基板保持部42と、回転シャフト40を上下方向かつ水平面に沿って往復移動させる駆動機構（図示せず）と、矩形状の電極テーブル46の上面に載置された複数の給電電極2及び加工電極3と、給電電極2と加工電極3との間にパルス電圧を印加する電源48とを備えている。

【0099】

上述した駆動機構は回転シャフト40を回転させるためのモータ（図示せず）を備えており、このモータにより回転シャフト40を介して基板保持部42に保持された基板が回転するようになっている。本実施形態では、電極テーブル46の大きさは、基板保持部42に保持される基板Wの外径よりも一回り大きな大きさに設定されている。なお、上述した駆動機構は、従来のCMP装置に用いられている駆動機構を用いてもよい。

【0100】

本実施形態に係る基板保持部42は、真空圧により基板Wを吸着する、いわゆる真空チャック方式を採用しているが、これに限らず、例えば、つめにより基板を保持する機械式チャックを用いてもよい。この場合、基板に接触するつめが加工を阻害してしまうため、加工時に基板に対するつめの位置を移動させ、基板全面が均一に加工されるようにすることが好ましい。

【0101】

図6に示すように、複数の給電電極2及び加工電極3は、互いに平行に電極テーブル46の上面に配置されている。隣り合う給電電極2及び加工電極3は、電源48の陽極端子と陰極端子とに交互に接続されている。すなわち、給電電極2は配線13を介して電源48の陽極端子に接続され、加工電極3は配線14を介して電源48の陰極端子に接続されている。このように、本実施形態では、給電電極2と加工電極3とが並列かつ交互に配置される。なお、電極テーブル46は、シャフトを介して図示しない水平運動機構に連結されており、この水平運動機構によって電極テーブル46が水平運動するようになっている。この水平運動は、往復直線運動でも、いわゆるスクロール運動（非自転円軌道運動）でもよく、さらには自転運動でもよい。

【0102】

図6及び図7に示すように、それぞれの給電電極2及び加工電極3の上部にはイオン交換体5が取り付けられている。このイオン交換体5は、多孔質のイオン交換体5Aと、隔膜質のイオン交換体5Bとから構成されている。加工電極3の上面には多孔質のイオン交換体5Aが取り付けられており、このイオン交換体5Aと加工電極3とは、隔膜質のイオン

交換体5 Bにより完全に覆われている。

【0103】

イオン交換体5 Bは、隔膜質であるため流体は通過させず、イオンのみを通過させる。一方、イオン交換体5 Aは、多孔質であるため大きなイオン交換容量を有し、さらに、空隙率が高いため、液体や気体を通過させることができる。このような構成によれば、電解反応により発生した加工生成物（銅イオンなど）は、隔膜質のイオン交換体5 Bを通過し、多孔質のイオン交換体5 Aにより捕捉される。したがって、イオン交換体5 Aとしては、できるだけイオン交換容量が大きい素材を使用することが好ましい。

【0104】

なお、本実施形態では、給電電極2にも、多孔質のイオン交換体5 A及び隔膜質のイオン交換体5 Bが取り付けられているが、本発明はこれに限られない。すなわち、イオン交換体に代えてカーボンフェルトなどを使用してもよい。また、給電電極2として、カーボンブラシ電極を用いてもよい。給電電極2は、基板W上に形成された銅膜9に電流を供給することができる材料、手段であれば特に限定されない。

【0105】

図7に示すように、給電電極2、加工電極3、及びイオン交換体5 A、5 Bは、電極テーブル4 6と共に液槽1 1の内部に配置されている。この液槽1 1には純水または超純水が満たされており、給電電極2、加工電極3、及びイオン交換体5 A、5 Bは、純水または超純水中に配置されている。なお、液槽1 1の底部を貫通するシャフト4 9には、液体の漏れを防ぐための軸封機構5 2が設けられている。

【0106】

図7に示すように、加工電極3には、上下方向に延びる複数の通孔5 4が形成されている。これらの通孔5 4は、加工電極3と電極テーブル4 6の上面との接触面に形成された溝状の複数の拡散流路5 5に連通している。さらに、これらの拡散流路5 5は、電極テーブル4 6の下部に形成された配管5 6を介して図示しない液体供給源に連通している。このような構成によれば、液体は、液体供給源から、配管5 6、拡散流路5 5、通孔5 4を介してイオン交換体5 Aに供給される。なお、液体供給源から供給される液体は、液槽1 1に貯留されている純水または超純水とは異なる液体でも、同じ液体（純水または超純水）でもよい。

【0107】

このように、イオン交換体5 Aを流れる液体によって、水（純水または超純水）の電解反応で発生した水素ガスをイオン交換体5 Aから除去することができる。イオン交換体5 Aを流れる液体によって搬送される水素ガスが被加工物（銅膜）9に接触すると、ガスピットが発生する原因となってしまう。そこで、イオン交換体の両端部にキャップ5 8を設け、このキャップ5 8によって液体及び水素ガスを捕捉させ、液体と共に水素を外部に排出させる。したがって、イオン交換体5 Aを流れる液体及び水素ガスは、液槽1 1に貯留されている純水または超純水と接触することなく外部に排出される。なお、図6に示す矢印Aは液体がイオン交換体5 Aから流出する方向を示す。なお、キャップ5 8を設けなくてもよく、また、イオン交換体5 Aに供給される液体と液槽1 1に貯留される液体を同じ（例えば純水）にしてもよい。

【0108】

ここで、上記イオン交換体5 Aに供給する液体として再生液を用いることにより、イオン交換体5 Aに捕捉された加工生成物（銅イオンなど）を除去しつつ、このイオン交換体5 Aを再生させることができる。この場合、再生液としては、硫酸、塩酸などの強酸性の電解液が使用される。液体供給源から供給された再生液はイオン交換体5 Aと接触し、このイオン交換体5 Aに捕捉されている加工生成物を強酸性のプロトンイオンで置換させることでイオン交換体5 Aが再生される。なお、このようなイオン交換体5 Aを再生するための構成を給電電極2にも設けてもよい。

【0109】

次に、本実施形態における基板処理装置を用いた基板処理（電解加工）について説明する

。まず、表面に導電体膜（被加工部）として銅膜 9 を形成した基板 W を収納したカセットをロード・アンロード部 30 にセットし、このカセットから 1 枚の基板 W を搬送ロボット 36 で取り出す。搬送ロボット 36 は、取り出した基板 W を必要に応じて反転機（図示せず）で、基板 W の導電体膜（銅膜 9）を形成した表面が下を向くように反転させる。

【0110】

搬送ロボット 36 は反転させた基板 W を受け取り、これを電解加工装置 34 に搬送し、基板保持部 42 により吸着保持させる。回転シャフト 40 を移動させて基板 W を保持した基板保持部 42 を給電電極 2 及び加工電極 3 の直上方の加工位置まで移動させ、液槽 11 に貯留されている純水または超純水に浸漬させる。次に、基板保持部 42 を下降させ、この基板保持部 42 で保持した基板 W をイオン交換体 5B の表面に接触させる。この状態で、
10 回転シャフト 40 に連結されたモータ（図示せず）により基板 W を回転させ、同時に水平運動機構により電極テーブル 46 を水平運動させる。なお、この時、基板 W を回転させなくてもよい。また、定期的に所定角度（例えば 45° ）づつ、電極 2, 3 の長手方向に対する角度をずらして加工むらを防ぐようにしてもよい。

【0111】

そして、電源 48 により給電電極 2 と加工電極 3 との間にパルス電圧を印加し、イオン交換体 5A, 5B により生成された水素イオン又は水酸化物イオンによって、加工電極 3（陰極）において基板 W の表面の導電体膜（銅膜 9）の電解加工を行う。なお、本実施形態では、電解加工中に駆動機構を駆動させて回転シャフト 40 及び基板保持部 42 を Y 方向に移動させる。このように、本実施形態では、電極テーブル 46 を水平運動させ、基板 W
20 を給電電極 2 及び加工電極 3 の長手方向と垂直な方向に移動させながら加工を行う。

【0112】

電解加工中には、給電電極 2 と加工電極 3 との間に印加する電圧、又はこの間を流れる電流をモニタ部 38 でモニタして、エンドポイント（加工終点）を検知する。すなわち、同じ電圧（電流）を印加した状態で電解加工を行うと、材料によって流れる電流（印加される電圧）に違いが生じる。したがって、この電流又は電圧の変化をモニタすることでエンドポイントを確実に検知することができる。

【0113】

なお、モニタ部 38 で給電電極 2 と加工電極 3 との間に印加する電圧、又はこの間を流れる電流をモニタして加工終点を検知するようにした例を説明したが、このモニタ部 38 で
30 、加工中の基板の状態の変化をモニタして、任意に設定した加工終点を検知したり、加工条件を変化させてもよい。この場合、加工終点は、被加工面の指定した部位について、所望の加工量に達した時点、もしくは加工量と相関関係を有するパラメータが所望の加工量に相当する量に達した時点を目指す。このように、加工の途中においても、加工終点を任意に設定して検知できるようにすることで、多段プロセスでの電解加工が可能となる。

【0114】

電解加工完了後、電源 48 の接続を切り、基板保持部 42 の回転及び電極テーブル 46 のスクロール運動を停止させ、基板保持部 42 を上昇させ、回転シャフト 40 を移動させて基板 W を搬送ロボット 36 に受け渡す。基板 W を受け取った搬送ロボット 36 は、必要に応じて反転機（図示せず）に搬送して反転させた後、必要に応じて基板洗浄機 32 で洗浄
40 ・乾燥させ、その後、基板 W をロード・アンロード部 30 のカセットに戻す。

【0115】

この実施形態の電解加工装置 34 にあっても、パルス電圧の波形として、前述のように、例えば、図 2（a）～（d）に示す方形波又はサイン波が好ましく使用され、更に図 2（a）及び図 2（d）に示す負の電位電流がない波形がより好ましく使用される。この場合、負の電位電流がないパルス波形として、正電位に維持される時間（ON 時間）に対して、0 電位に維持されている時間（OFF 時間）を長くした、いわゆる低デューティ比の波形を使用することが好ましい。これは、OFF 時間における電極と被加工面の相対運動により、ON 時間（加工中）に発生した気泡が被加工面から排除され、気泡の介在が起因となるピットが減少するためであると考えられる。

【0116】

図8に、この種の複数の給電電極2と加工電極3を並列に配置した電極テーブル46を備え、この電極テーブル46を被加工物（基板）に対してスクロール運動させながら該被加工物に加工を施すようにした電解加工装置を使用し、この電解加工装置に、OFF（最低電位＝0V維持）時間を一定にし、ON（正電位維持）時間を変更させてデューティ比を変更させたパルス波形を印加して加工を行った場合（オンタイム）、この電解加工装置に、逆にON時間を一定にし、OFF時間を変更させてデューティ比を変更させたパルス波形を印加して加工を行った場合（オフタイム）、この電解加工装置に、全体の周期を変えることなく、オン／オフの時間配分を変えてデューティ比を変化させたパルス波形を印加して加工を行った場合（デューティ）、更に、図9に示すミニ・マルチバー（Mini Multi-bar）タイプの電極系を有する電解加工装置60を使用し、この電解加工装置にデューティ比を変更させたパルス波形を印加して加工を行った場合（ミニマルチ）におけるピットレベルとデューティ比の関係を示す。

図9に示す電解加工装置60は、回転（自転）自在な円形の電極テーブル62を備えており、この電極テーブル62の円周方向に沿った所定の位置に、両側に給水ノズル64を備えた加工電極66と給電電極68が交互に配置されている。そして、この電極テーブル62を回転させつつ、給水ノズル64から純水または超純水を供給して、電極テーブル62を回転に伴って移動する加工電極66と給電電極68と対向する位置に配置され、必要に応じて回転させた基板Wを加工するようにしている。

この図8から、デューティ比が50%以下の、いわゆる低デューティ比のパルス波形を使用することで、ピットの発生を抑えることができ、デューティ比を更に減少させることで、このピット発生抑制効果を増大させることができることが判る。

つまり、ピットの発生を抑えるためには、デューティ比を極力下げることが望ましいが、前述のように、デューティ比を下げると、加工レートが低下し、特にデューティ比を10%以下まで下げると加工時間が長すぎてしまう。このため、デューティ比は、一般的には10以上、97%以下であるが、10%以上、80%以下であることが好ましく、10以上、50%以下であることが更に好ましい。

【0117】

次に、本発明に係る電解加工装置を用いてウエハ（基板）の表面に形成された銅膜を加工したときの実施例について図10乃至図13を参照して説明する。

【0118】

(実施例1)

直径20cmのウエハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル（被加工物）とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体を白金板の通電部に積層したものを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117（デュポン社登録商標、以下同じ）を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウエハは超純水で満たされている水槽に水没させ、ウエハを回転機を用いて500rpmで回転させた。加工電極をバイポーラ電源の陰極に接続し、ブラシ電極（給電電極）を陽極に接続し、ブラシ電極を回転するウエハに接触させた。バイポーラ電源の最低電位を0Vに設定し、最高電位を10Vから40Vに設定し、パルス電圧の波形を方形波に設定した。パルス電圧のデューティ比は33%、パルス電圧の正電位維持時間は10ms、最低電位の0Vの維持時間は20msに設定した。このような条件でウエハを加工したときの加工面のSEM写真を図10(a)乃至図10(d)に示す。図10(a)乃至図10(d)は、10V（図10(a)）、20V（図10(b)）、30V（図10(c)）及び40V（図10(d)）のパルス電圧を印加したときの加工面のSEM写真を示す図である。この実施例では、直流で電解加工した後述する比較例1と比較して、ピットの発生数は著しく減少しており、SEM観察ではピットはほとんど見られなかった。また、この実施例によれば、方形波のパルス電圧が、ピットの数や深さを低減させるために効果的であることが判った。

【0119】

(実施例2)

直径20cmのウエハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル(被加工物)とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウエハは超純水で満たされている水槽に水没させ、ウエハを回転機を用いて500rpmで回転させた。加工電極をバイポーラ電源の陰極に接続し、ブラシ電極(給電電極)を陽極に接続し、ブラシ電極を回転するウエハに接触させた。バイポーラ電源のパルス波を定電流モードに設定し、加工電極の面積換算で正電位時に80mA/cm²から1A/cm²の電流が流れるように設定した。パルス電圧のデューティ比は50%、周波数は50Hz、最低電位は0Vに設定した。このような条件でウエハを加工したときの加工面のSEM写真を図11(a)乃至図11(d)に示す。80mA/cm²(図11(a))、240mA/cm²(図11(b))でウエハを加工した場合には、ピット又は表面損傷が観察された。700mA/cm²(図11(c))及び1A/cm²(図11(d))で加工したウエハには損傷またピットが見られず、電流密度500mA/cm²以上の条件が好ましいことが明らかである。このように、本実施例によって、電流密度には適値があることが判る。

【0120】

(実施例3)

直径20cmのウエハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル(被加工物)とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウエハは、3 μ S/cmの純水で満たされている水槽に水没させ、回転機を用いてウエハを500rpmで回転させた。電源としてスライダックを準備し、スライダックの電源の出力側にダイオードを取り付け、負電位の半波をカットした。ダイオード出力側をブラシ電極に接続し、ブラシ電極は回転するウエハに接触させた。スライダックの入力電源として50Hz、100Vの施設電源を用いた。スライダックの出力側の電圧(実行値)が70Vになるように設定した。ウエハには、50Hzサイン波の負電位をカットしたパルス電圧が印加された。この条件で加工したときのウエハ加工面のSEM写真を図12に示す。銅は約700nm除去されており、この加工面でのピットは見られなかった。本実施例によれば、3 μ S/cmの純水を使用した場合でも、ピットの発生を防止するのに効果があることが判った。また、サイン波の一部を利用した波形でも効果があることが判った。

【0121】

(実施例4)

直径20cmのウエハに厚さ1.5 μ mの銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル(被加工物)とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウエハは、3 μ S/cmの純水で満たされている水槽に水没させ、回転機を用いてウエハを500rpmで回転させた。電源としてバイポーラ電源を用い、加工電極の面積換算で2.4A/cm²の電流が流れるように設定した。バイポーラ電源のパルス電圧は、最低電位0V、デューティ比50%、正電位維持時間10msの方形波に設定した。この条件で電解加工したウエハの金属表面に発生するピットをレーザー顕微鏡で観察した。発生したピットの数(金属表面1cm²当たり5万個以下)であり、径は0.5 μ m、深さ0.2 μ m以下であった。同じ電流密度の直流電圧を用いた後述する比較例2と比較すると、パルス電圧ではピット数を著しく低減できることが明らかである。

【0122】

(実施例5)

回転機にSUS316製の1インチ高圧配管用のフランジを取り付け、加工電極とフランジを $180\mu\text{S}/\text{cm}$ の水に浸漬させた。このフランジには、予め旋盤加工で製作したものを用いた。金属Oーリングが設置されるガスケット部は幅5ミリの環状溝であり、このガスケット部に有効面積 $5\text{mm}\times 4\text{mm}$ の加工電極を接触させた。回転機を 300rpm で回転させた。バイポーラ電源の陽極をブラシ電極を介して回転機のシャフトに接続し、フランジ全体にパルス電圧が印加されるようにした。バイポーラ電源のパルス波形を定電流モードに設定し、加工電極の面積換算で正電位時に $1\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れるように設定した。パルス電圧の波形には方形波を使用し、デューティ比は50%、周波数は50 Hzに設定した。この条件でフランジのガスケット部を3分間加工した。ガスケット部には鏡面が得られていた。また、この加工済みフランジに金属Oーリングを設置し、水を用いて 100MPa の圧力下で漏れ試験を行った結果、水のリークはまったく見られなかった。このことから、 $180\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を用いた電解加工でも、極めて平坦度の高い被加工面が得られることが判った。

【0123】

次に、上記実施例の比較例として、従来の電解加工装置を用いてウエハの表面に形成された銅膜を加工したときの例を以下に示す。

【0124】

(比較例1)

直径 20cm のウエハに厚さ $1.5\mu\text{m}$ の銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル(被加工物)とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウエハは超純水で満たされている水槽に水没させ、ウエハを回転機を用いて 500rpm で回転させた。加工電極を直流電源の陰極に接続し、給電電極であるブラシ電極を陽極に接続し、ブラシ電極を回転するウエハに接触させた。直流電源を定電圧モード(CV)に設定し、 10V から 40V の電圧を印加した。各DC電圧でウエハを加工した場合の加工面のSEM写真を図13(a)乃至図13(d)に示す。図13(a)乃至図13(d)は、 10V (図13(a))、 20V (図13(b))、 30V (図13(c))及び 40V (図13(d))の直流電圧を印加した場合の加工面のSEM写真を示す。直流電流で電解加工を行うと、ウエハの銅膜は印加した電圧に比例して加工レートが高くなることが観察されたが、総てのウエハにピットが見られ、ピットの数が多かった。図13(a)において、符号70で示される略円形を呈しているものがピットである。

【0125】

(比較例2)

直径 20cm のウエハに厚さ $1.5\mu\text{m}$ の銅膜を電気めっきにより形成したものを電解加工対象のサンプル(被加工物)とした。加工電極は、隔膜質イオン交換体と多孔質イオン交換体と白金板の通電部で構成したものを用いた。隔膜質イオン交換体として Nafion 117を用い、多孔質イオン交換体として、ポリエチレン不織布にグラフト重合によりスルホン酸基のイオン交換基を付けたものを用いた。加工電極及びウエハは、水槽に貯留された $3\mu\text{S}/\text{cm}$ の純水に浸漬させ、回転機を用いてウエハを 500rpm で回転させた。電源として直流電源(DC)を用い、加工電極の面積換算で $2.4\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れるように設定した。この条件で電解加工したウエハの金属表面に発生するピットをレーザー電子顕微鏡で観察した。発生したピットの数、金属表面 1cm^2 当たり 100 万個以上であった。また、ピットの径は $0.5\sim 2\mu\text{m}$ と広い分布となっており、深さ $0.3\mu\text{m}$ までのものが見られた。

【0126】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

上述したように、本発明によれば、基板等の被加工物に物理的な欠陥を与えて被加工物の特性を損なうことを防止しつつ、電気化学的作用によって、例えばCMPに代わる電解加工等を施すことができ、これによって、CMP処理そのものを省略したり、CMP処理の負荷を低減したり、更には基板等の被加工物の表面に付着した付着物を除去（洗浄）することができる。本発明は特に高い機械的圧力を加えられない有機系絶縁膜などの低誘電率材料を用いた半導体基板の平坦化に適する。しかも、純水または超純水のみを使用しても基板を加工することができ、これによって、基板の表面に電解質等の余分な不純物が付着したり、残留したりすることをなくして、除去加工後の洗浄工程を簡略化できるばかりでなく、廃液処理の負荷を極めて小さくすることができる。また、本発明によれば、被加工物の不良品化を招いていたピットの発生を防止することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明に係るパルス電圧のパルス波形の例を示す図である。

【図3】本発明の第2の実施形態に係るイオン交換体を用いて電解加工を行う様子を示す模式図である。

【図4】本発明の第3の実施形態に係る電解加工装置を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の第4の実施形態に係る電解加工装置を備える基板処理装置の構成を示す平面図である。

【図6】図5に示す電解加工装置を模式的に示す斜視図である。

【図7】図5に示す電解加工装置の断面図である。

20

【図8】波形パルスのデューティ比を変えて電解加工を行ったときの該デューティ比とピットレベルの関係を示すグラフである。

【図9】ミニ・マルチバー（Mini Multi-bar）タイプの電極系を有する電解加工装置の概要を示す平面図である。

【図10】図10（a）乃至図10（d）は、10V（図10（a））、20V（図10（b））、30V（図10（c））及び40V（図10（d））のパルス電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真を示す図である。

【図11】図11（a）乃至図11（d）は、80mA/cm²（図11（a））、240mA/cm²（図11（b））、700mA/cm²（図11（c））及び1A/cm²（図11（d））の電流密度を有する電流を電極に流した場合の加工面のSEM写真を示す図である。

30

【図12】スライダックの電源を用いてパルス電圧を印加した場合の加工面のSEM写真を示す図である。

【図13】図13（a）乃至図13（d）は、10V（図13（a））、20V（図13（b））、30V（図13（c））及び40V（図13（d））の直流電圧を電極に印加した場合の加工面のSEM写真を示す。

【符号の説明】

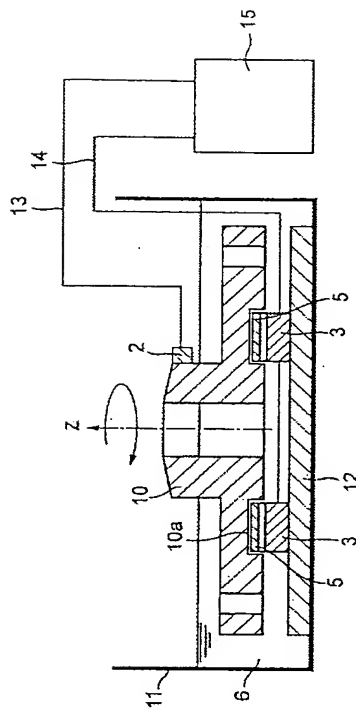
- 1 被加工物（金属）
- 2 給電電極
- 3 加工電極
- 5 イオン交換体
- 5A 多孔質のイオン交換体
- 5B 隔膜質のイオン交換体
- 6 液体
- 9 銅膜
- 10 被加工物（フランジ）
- 10a ガスケット部
- 11 液槽
- 12 基台
- 13, 14 配線

40

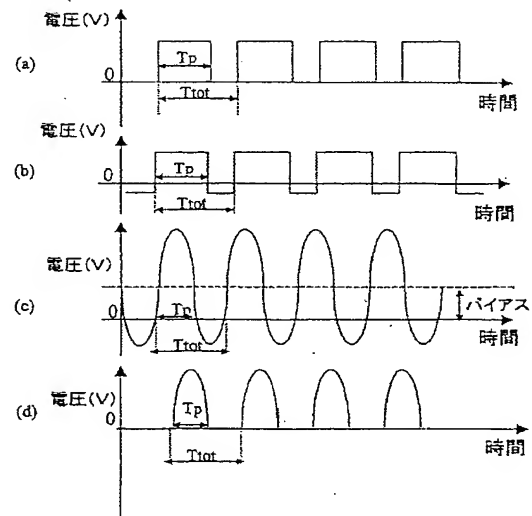
50

1 5	バイポーラ電源	
1 7	電源	
2 0	被加工物（水圧シリンダー）	
2 1	電源	
2 2	クランプ	
2 3	回転台	
2 4	シャフト	
2 5	電極固定軸	
2 6	軸封機構	
3 0	ロード・アンロード部	10
3 2	基板洗浄機	
3 4	電解加工装置	
3 6	搬送ロボット	
3 8	モニタ部	
4 0	回転シャフト	
4 2	基板保持部	
4 6	電極テーブル	
4 8	電源	
4 9	シャフト	
5 1	固定部材	20
5 2	軸封機構	
5 4	通孔	
5 5	拡散流路	
5 6	配管	
5 8	キャップ	
6 1	電解液	
6 2	粘着層	
7 0	ピット	

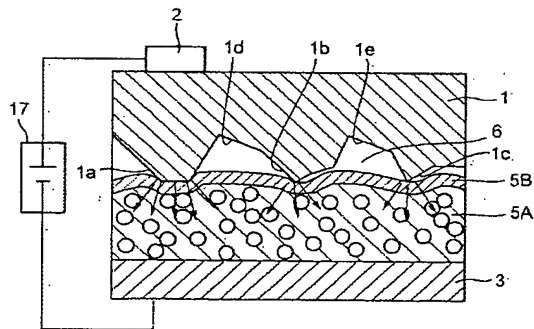
【図 1】



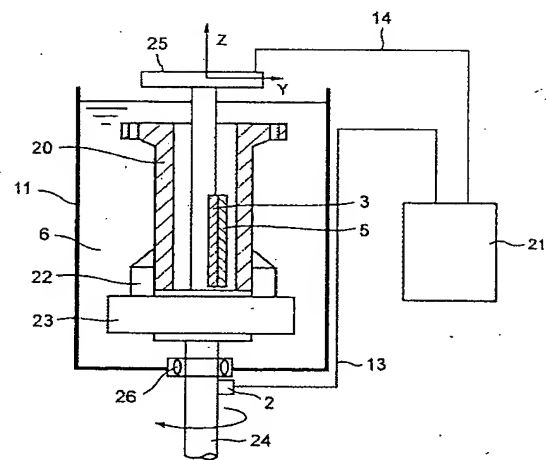
【図 2】



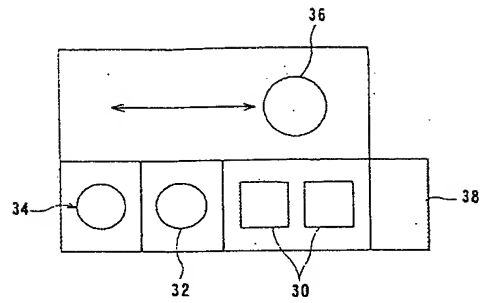
【図 3】



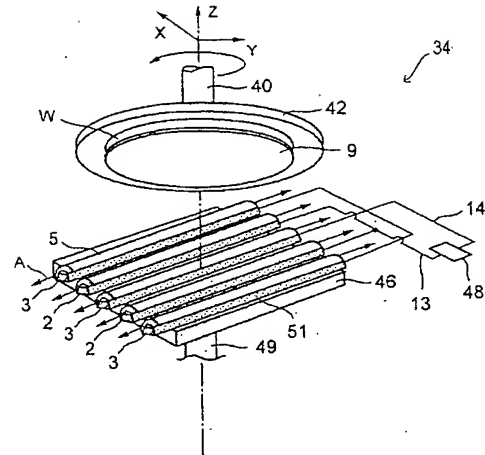
【図 4】



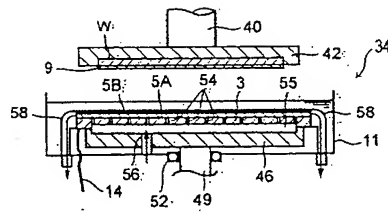
【図5】



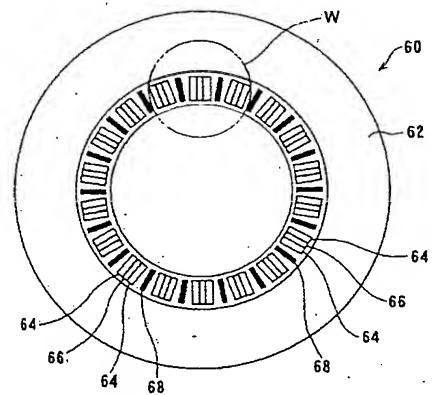
【図6】



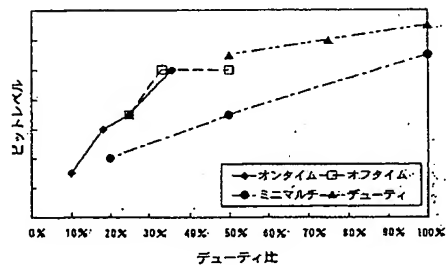
【図7】



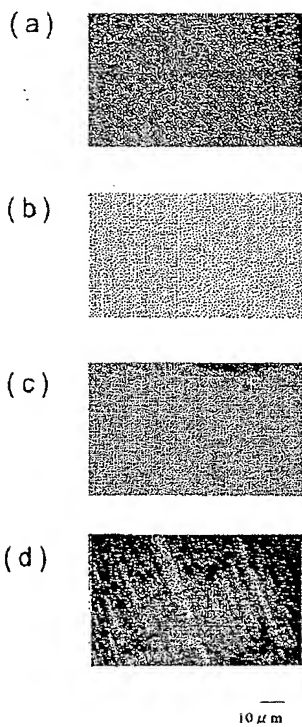
【図9】



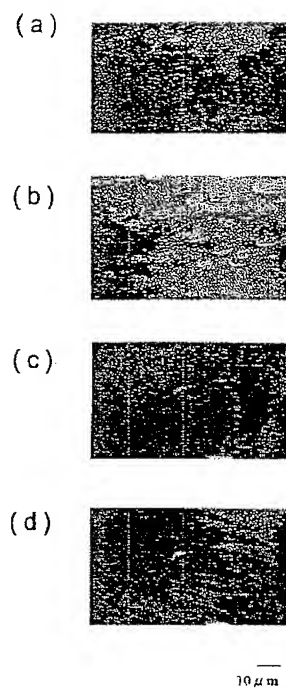
【図8】



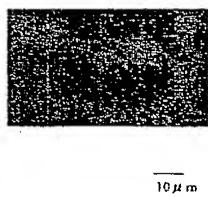
【図 10】



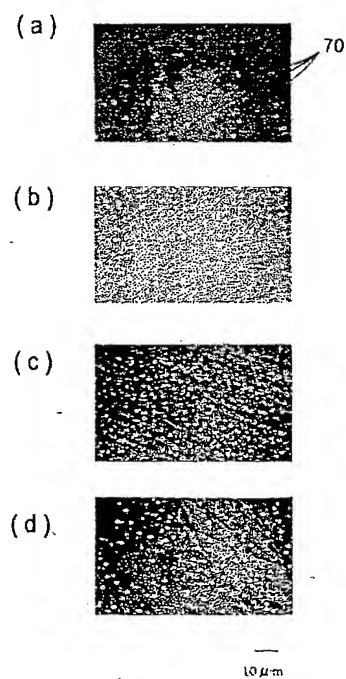
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

- (72)発明者 斎藤 孝行
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 鈴木 作
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 小寺 章
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 安田 穂積
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
- (72)発明者 小畠 巖貴
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
- (72)発明者 飯泉 健
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
- Fターム(参考) 3C059 AA02 AB01 BB02 BB09 CG02 CG04 CG06 CG07 EA00 EA02
EA10 HA03
SF033 HH11 MM01 PP27 RR21 WW00 WW04 WW08 XX00 XX01

THIS PAGE BLANK (USPTO)